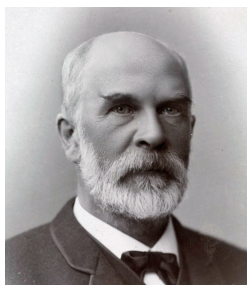
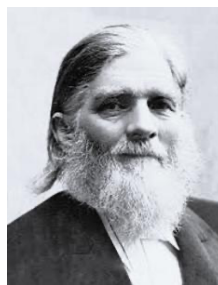


TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

APPROCHE THERMODYNAMIQUE



Cato Guldberg



Peter Waage

EXERCICES

Chapitre 1

1 GAZ PARFAITS

- 1) On rappelle que les « Conditions Normales de Température et de Pression » (CNTP) sont définies comme des conditions où la température est fixée à 0°C et la pression à $p = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$. Déterminer la valeur du volume molaire d'un gaz parfait dans les CNTP.

Au laboratoire de chimie, on se trouve plus couramment les « Conditions Ambiantes de Température et de pression » (CATP), pour lesquelles la température vaut $T = 298 \text{ K}$ et la pression est la pression standard, notée $p^{\circ} = 1 \text{ bar}$. Déterminer la valeur du volume molaire d'un gaz parfait dans les CATP.

Le volume molaire est-il un paramètre intensif ou extensif ?

- 2) L'air est un mélange de gaz, principalement du diazote et du dioxygène. On considérera, pour simplifier, qu'il est constitué de 80% de N_2 et de 20% de O_2 (proportions en quantité de matière). Estimer la quantité de matière puis la masse de diazote et de dioxygène contenues dans l'air d'une pièce, puis dans un ballon de volume $V = 100 \text{ mL}$ situé dans cette pièce.

La quantité de matière et la masse sont-elles des paramètres intensifs ou extensifs ?

Déterminer la proportion en masse de N_2 et O_2 dans l'air de la pièce et dans le ballon.

La proportion en masse est-elle un paramètre intensif ou extensif ?

- 3) Déterminer la valeur de la masse volumique de l'hélium gazeux dans les CATP. Même question pour la vapeur d'eau.

La densité d'un gaz est définie comme le rapport de sa masse volumique à celle de l'air, dans les mêmes conditions de température et de pression. Montrer que la densité d'un gaz est directement proportionnelle à sa masse molaire, à température et pression données. On donnera la valeur du coefficient de proportionnalité.

On gonfle trois ballons, chacun avec l'un des gaz suivants : hélium, dioxygène, diazote. Ces ballons sont lâchés dans l'air : lesquels vont s'élever spontanément et lesquels vont descendre ? Quelles forces sont responsables de ces mouvements ?

La masse volumique et la densité sont-elles des paramètres intensifs ou extensifs ?

- 4) Un ballon rempli d'hélium, de volume $V_0 = 2,00 \text{ L}$, est lâché au niveau du sol, où la pression vaut $p_0 = 1 \text{ atm}$ et la température $\theta = 20^\circ\text{C}$.
Le ballon s'élève dans le ciel... Lorsqu'il atteint l'altitude de 6000 m, il éclate. Calculer le volume du ballon au moment de son éclatement, sachant qu'à cette altitude, la pression vaut $p_1 = 47,1 \text{ kPa}$ et la température $\theta_1 = -24^\circ\text{C}$.
- 5) Une éprouvette de volume $V = 500 \text{ mL}$, hermétiquement fermée, munie d'un thermomètre et d'un manomètre, contient uniquement de la vapeur d'eau. Le thermomètre indique $\theta = 50^\circ\text{C}$ et le manomètre $p = 0,060 \text{ bar}$.
L'éprouvette est progressivement refroidie, jusqu'à ce que le thermomètre indique $\theta' = 10^\circ\text{C}$. On observe alors que la paroi interne de l'éprouvette est couverte de buée (gouttelettes d'eau liquide). Sachant que le manomètre indique alors une pression $p' = 0,012 \text{ bar}$, déterminer la masse totale d'eau liquide constituant cette buée.

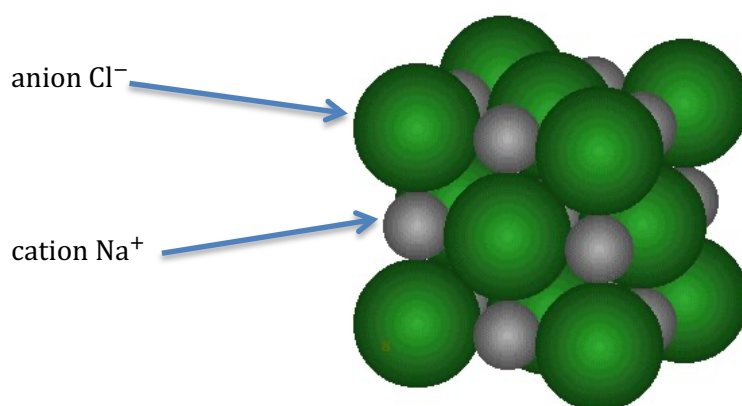
Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1,0 ; He : 4,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0

2 SOLIDES IONIQUES

Les solides ioniques sont constitués au niveau microscopique par un empilement d'ions. Ainsi, le chlorure de sodium (sel de table), est constitué d'un empilement de cations Na^+ et d'anions Cl^- selon un réseau cristallin, donc la maille est dessinée ci-dessous.



Comme tous les corps, le chlorure de sodium est électriquement neutre : il y a autant d'ions Na^+ que d'ions Cl^- . On désigne cette espèce chimique par la formule NaCl , qui signifie Na_1Cl_1 (1 ion Na^+ pour 1 ion Cl^-).

Dans le cas du chlorure de calcium, les entités constitutives sont les ions Ca^{2+} et Cl^- . La formule de ce solide ionique est donc CaCl_2 (2 ions Cl^- pour 1 ion Ca^{2+}) afin d'assurer la neutralité du cristal.

Les entiers choisis pour exprimer la formule de l'espèce chimique sont les plus petits entiers possibles exprimant les proportions des différents ions.

- 1) Compléter le tableau suivant, comportant dans chaque case la formule représentant le solide ionique constitué des cations de la première ligne associés aux anions de la première colonne :

cations anions	Na ⁺	Cu ²⁺			Fe ³⁺
Cl ⁻	NaCl			KCl	
		Cu(SO ₄)	Zn(SO ₄)		
CO ₃ ²⁻					

- 2) Pour chaque ion du tableau, préciser s'il s'agit d'un ion monoatomique ou d'un ion moléculaire.
3) Écrire l'équation de la réaction de dissolution de ces solides ioniques dans l'eau.

3 COMPOSITION DE PHASES

Mélange gazeux

On considère une enceinte hermétique indilatable de volume $V = 12,0$ L, contenant initialement de l'air sous pression $p_0 = 1,00$ bar à $T_0 = 298$ K.

L'air sera modélisé par un mélange de composition molaire 20% en O₂ et 80% en N₂.

On injecte dans cette enceinte une masse $m_1 = 3,6$ g d'eau, puis on porte la température à $T = 400$ K. Dans ces conditions, l'eau est intégralement vaporisée. On obtient donc un mélange gazeux homogène.

Déterminer la pression qui règne alors dans l'enceinte, ainsi que les fractions molaires et les pressions partielles des différents constituants du mélange.

Les gaz seront modélisés comme des gaz parfaits.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31$ J·mol⁻¹·K⁻¹ ; masse molaire de l'eau : $M_{eau} = 18,0$ g·mol⁻¹

Degré alcoolique

On souhaite préparer un mélange d'eau et d'éthanol, de degré alcoolique 14,0°. Pour ce faire, on introduit 14,0 mL d'éthanol dans une fiole jaugée de 100,0 mL, et on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée, tout en agitant régulièrement.

On mesure une masse volumique de 0,976 g·cm⁻³ pour cette solution à 20°C.

Déterminer la fraction molaire en éthanol de cette solution, sa fraction massique et sa concentration.

Masses volumiques à 20°C en g·cm⁻³ : éthanol pur : 0,789 ; eau pure : 0,998

Masses molaires : éthanol : $M_{eth} = 46,1$ g·mol⁻¹ ; eau : $M_{eau} = 18,0$ g·mol⁻¹

Mélange de solutions

On mélange $V_1 = 40,0$ mL d'une solution aqueuse de chlorure mercureux Hg₂Cl₂ de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹ avec $V_2 = 10,0$ mL d'une solution aqueuse de chlorure mercurique HgCl₂ de concentration $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹.

Après agitation, on obtient une solution uniforme, de volume $V = V_1 + V_2 = 50,0$ mL.

Déterminer la concentration $[X]$ de chacun des solutés ioniques présents dans cette solution.

Indications : l'ion chlorure est l'ion monoatomique Cl⁻ ; l'ion mercureux est un cation moléculaire, constitué de deux atomes de mercure liés par liaison covalente et ayant perdu deux électrons, noté Hg₂²⁺.

Intensif ou extensif ?

Recenser tous les paramètres d'état apparaissant dans cet exercice et indiquer pour chacun d'eux s'il est intensif ou extensif.

4 PRÉPARATION DE SOLUTIONS AQUEUSES

En dissolvant des solides...

On dispose d'une fiole jaugée de $V = 500 \text{ mL}$.

On essaie d'y dissoudre dans de l'eau distillée les composés suivants :

- 1) 20,0 g de sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ;
- 2) 13,5 g de chlorure ferrique hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) ;
- 3) 10,0 g de chlorure de plomb (PbCl_2) ;
- 4) 30,0 g de glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

Dans chaque cas, on demande d'écrire la réaction de dissolution, de déterminer si on obtient une solution limpide ou saturée, de déterminer l'état final du système : phases en présence et concentration des espèces chimiques dans la solution.

Données :

Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0 ; S : 32,1 ; Cl : 35,5 ; Fe : 55,8 ; Pb : 207,2

Solubilités dans l'eau en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

PbCl_2 : $1,43 \cdot 10^{-2}$

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: 7,8

FeCl_3 : 5,67

glucose : 4,99

En diluant une solution commerciale...

On veut préparer un litre d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration égale à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à partir d'une solution concentrée de cet acide dont la bouteille indique les informations suivantes :

« HCl à 32% en masse, densité : 1,16 »

Indiquer une façon raisonnable de préparer la solution diluée demandée.

Un dosage de la solution ainsi préparée indique que la concentration est en fait de $0,094 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quel pourrait être l'origine de cet écart ?

5 QU'Y A-T-IL DANS CETTE BOUTEILLE ?

On donne ici la mention qui figure sur l'étiquette de bouteilles que l'on trouve fréquemment dans un laboratoire de chimie :

- 1) Eau distillée
- 2) Soude 0,1 M
- 3) Na_2CO_3 à 10%
- 4) Éther anhydre
- 5) KCl saturé
- 6) HCl concentré

Pour chacune de ces bouteilles, indiquer si elle contient un système homogène ou hétérogène (sans prendre en compte la phase gazeuse éventuellement présente dans la bouteille).

Le liquide est-il un corps pur ou une solution ?

Si c'est un corps pur, donner la nature de l'espèce chimique, et indiquer quel volume il faut prélever si on veut obtenir 1 mole de cette espèce.

Si c'est une solution, donner la nature du solvant et la concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de tous les solutés.

Les données nécessaires seront à rechercher par vos soins (tables, site internet fiable...).

6 CAFÉ FILTRE OU EXPRESSO ?

Pour préparer un « café filtre », on introduit du marc de café dans un papier filtre, sur lequel on verse progressivement de l'eau chaude. Ce procédé extrait de nombreux arômes du café, ainsi qu'une partie de la caféine. On estime à environ 60 mg la quantité de caféine contenue dans 100 mL de café filtre.

Le café expresso, quant à lui, est obtenu par percolation à haute pression de marc de café : cela permet d'obtenir une boisson plus aromatique et bien plus « forte » en caféine, puisqu'on estime que la concentration en caféine y est trois fois plus élevée que dans un café filtre !

Un amateur de café sujet à des troubles du sommeil ne souhaite pas renoncer à son café du soir. Il lui faut pourtant limiter sa consommation de caféine. Que lui conseilleriez-vous de choisir : un café filtre ou un expresso ? Argumentez votre réponse, en précisant si les grandeurs utilisées sont extensives ou intensives.

Chapitre 2

7 BILANS DE MATIÈRE

Pour chacune des réactions suivantes, effectuer le bilan de matière à chacun des instants spécifiés, en complétant les tableaux de quantités de matière ou de concentrations.

Dans les lignes « à t quelconque », on demande d'exprimer la quantité de matière en fonction de l'avancement ξ de la réaction (en mol) ou la concentration en fonction de l'avancement volumique x (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Dans le 1), on demande aussi de calculer la pression dans l'enceinte, les gaz étant supposés parfaits. On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dans tous les cas, la quantité de matière des intermédiaires réactionnels éventuels est négligeable.

- 1) Réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote : $\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ en phase gazeuse, dans une enceinte de volume $V = 5,00 \text{ L}$, à la température constante $\theta = 25^\circ\text{C}$.

	N_2O_5	NO_2	O_2	Pression p/bar
$t = 0$	0,500	0	1,00	
$t = t_1$	0,200			
$t = t_2$		0,800		
$t = t_3$			1,23	
t quelconque				

Quantités de matière en mol

- 2) Réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en phase gazeuse : $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

	NO	O_2	NO_2
$t = 0$	1,00	1,00	0
$t = t_1$	0,70		
t quelconque			
pour $\xi = \xi_{\text{max}}$ = ...			

Quantités de matière en mol

- 3) Réaction d'oxydation poussée de l'éthanol en solution aqueuse dans un tampon de pH = 1,0 :
 $5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{MnO}_4^- + 12\text{H}_3\text{O}^+ = 5\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{Mn}^{2+} + 23\text{H}_2\text{O}$

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	MnO_4^-	H_3O^+	CH_3COOH	Mn^{2+}	H_2O
$t = 0$	0,0100	0,0090		0	0	solvant
$t = t_1$	0,0075					
t quelconque						
pour $x = x_{\max}$ = ...						

Concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

En partant toujours d'une concentration de $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en éthanol, déterminer quelle concentration d'ion permanganate il faut apporter initialement pour que le mélange soit dans les proportions stœchiométriques. Compléter alors le tableau :

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	MnO_4^-	H_3O^+	CH_3COOH	Mn^{2+}	H_2O
$t = 0$	0,0100	?		0	0	solvant
$t = t_1$	0,0075					
t quelconque						
pour $x = x_{\max}$ = ...						

Concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Démontrer qu'un mélange de deux réactifs en proportions stœchiométriques le reste à chaque instant ultérieur de la transformation chimique...

8 COMBUSTION DU FUSAIN

Le fusain est une variété de charbon de bois, obtenu par pyrolyse de branches de saule.

On peut considérer qu'il s'agit de carbone quasiment pur.

Sa masse volumique est d'environ $\rho = 2,0 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

On souhaite réaliser la combustion d'un morceau de fusain, assimilable à un cylindre de section $S = 0,2 \text{ cm}^2$ et le longueur $\ell = 2 \text{ cm}$.

On dispose pour cela d'un flacon contenant de l'air de volume $V = 2,0 \text{ L}$, initialement à pression $p = 1,0 \text{ bar}$ et à température ambiante de 25°C .

On procède ainsi :

- le morceau de fusain est placé dans la flamme d'un bec bunsen, jusqu'à ce qu'il rougisce ;
- le fusain est alors placé dans le flacon de combustion, et celui-ci est fermé ;
- on observe une lente combustion du fusain... puis la lueur rouge disparaît : la combustion est terminée ;
- quand le système a refroidi, on ouvre le flacon et on introduit un peu d'eau de chaux ; après agitation, on constate que l'eau de chaux se trouble.

On rappelle que le trouble de l'eau de chaux est un test caractéristique de la présence de dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(\text{g})}$.

- 1) Écrire l'équation de la réaction modélisant la combustion du fusain.
- 2) Sachant que la combustion du fusain est une réaction très favorable thermodynamiquement (elle se poursuit jusqu'à épuisement d'un réactif), expliquer la raison pour laquelle la combustion s'arrête dans l'expérience décrite.
- 3) Si on réalise la même expérience que précédemment, mais en utilisant un flacon de combustion rempli de dioxygène pur, plutôt que d'air, on observe une combustion beaucoup plus vive. Décrire la composition du flacon lorsque la combustion s'arrête.

- 4) L'eau de chaux est une solution aqueuse limpide d'hydroxyde de calcium (solide ionique de formule $\text{Ca}(\text{HO})_2$). Sachant que le trouble de l'eau de chaux est dû à l'apparition d'un précipité de carbonate de calcium (solide ionique de formule $\text{Ca}(\text{CO}_3)$), proposer un ensemble de réactions successives permettant de rendre compte du trouble de l'eau de chaux en présence de $\text{CO}_{2(\text{g})}$.

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Fraction molaire du dioxygène dans l'air : $x_{\text{O}_2} = 0,21$

Masse molaire du carbone : $M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Chapitre 3

9 DE L'EAU DANS LA BUANDERIE

Dans une buanderie, de dimensions $3,0 \text{ m} \times 4,0 \text{ m} \times 2,5 \text{ m}$, supposée hermétiquement fermée et à la température de 20°C , se trouve une flaque d'eau de volume $0,40 \text{ L}$. Initialement, l'air n'est pas saturé en vapeur d'eau.

On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

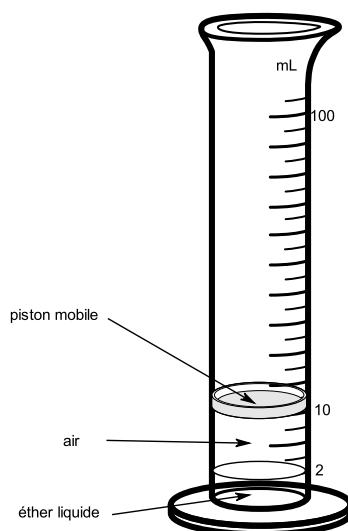
La masse molaire de l'eau vaut : $M = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et sa masse volumique vaut : $\rho = 1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

- 1) Représenter par une équation la réaction d'évaporation de l'eau (équation notée (R)).
- 2) La pression de vapeur saturante d'un liquide est définie de la manière suivante : « pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide à une température donnée ». On trouve dans une table la pression de vapeur saturante de l'eau à 20°C : $p_v = 2,34 \text{ kPa}$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction (R).
- 3) À partir de l'état initial décrit ci-dessus, expliquer pourquoi de l'eau va nécessairement s'évaporer dans l'air de la buanderie :
 - en utilisant un critère d'évolution thermodynamique ;
 - en utilisant une interprétation microscopique (se référer au document : « Aspect microscopique de la vaporisation de l'eau »).
- 4) Déterminer l'état final du système : pression partielle de l'eau dans l'air, quantité d'eau liquide restante (s'il en reste !), dans les deux cas suivants :
 - a) L'air de la buanderie est initialement sec ;
 - b) Le taux initial d'humidité de la buanderie est de 60%, c'est-à-dire que la pression partielle de la vapeur d'eau est initialement égale à 60% de la pression de vapeur saturante.

10 ÉVAPORATION DE L'ÉTHÉR DANS UNE ÉPROUVETTE

Dans un laboratoire où règne une température $\theta = 20^\circ\text{C}$, on se procure une éprouvette graduée de 100 mL , dans laquelle on introduit $2,0 \text{ mL}$ d'éther. On adapte alors un piston dans l'éprouvette, de telle sorte que la position initiale inférieure de celui-ci soit sur la graduation « 10 mL ». Les $2,0 \text{ mL}$ d'éther se retrouvent ainsi surmontés de $8,0 \text{ mL}$ d'air.

Cette situation initiale peut se schématiser ainsi :



situation initiale de l'éprouvette

On admet que le piston est hermétique et peut coulisser sans frottement dans l'éprouvette. Ceci permet de maintenir dans l'enceinte une pression constante et égale à $p = 1,00$ bar.

- 1) La température étant maintenue à $\theta = 20^\circ\text{C}$, on constate que le piston monte progressivement. Interpréter ce phénomène et déterminer la position finale du piston.
- 2) Par une journée ensoleillée, la température du laboratoire augmente jusqu'à $\theta = 28^\circ\text{C}$. Déterminer la nouvelle position du piston.
- 3) Lors d'un épisode de canicule, la température atteint $\theta = 37^\circ\text{C}$ dans le laboratoire ! Déterminer la nouvelle position du piston.

Données :

Masse molaire de l'éther : $M = 74,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Densité de l'éther à 20°C : $d = 0,71$

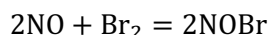
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Pression de vapeur saturante de l'éther : $0,59$ bar à 20°C ; $0,81$ bar à 28°C

Température d'ébullition de l'éther : $\theta_{eb} = 35^\circ\text{C}$

11 ÉQUILIBRE EN PHASE GAZEUSE

On s'intéresse à la transformation chimique en phase gazeuse modélisée par la réaction d'équation :



On introduit jusqu'à la pression $p_1 = 6000$ Pa dans un récipient de volume constant $V = 2,000$ L initialement vide de l'oxyde d'azote NO initialement à la température $T_1 = 300$ K.

On ajoute ensuite dans ce récipient une masse $m_{\text{Br}_2} = 300$ mg de dibrome. La température du mélange est portée à $T_2 = 333$ K. Une fois l'état d'équilibre établi, la pression totale dans le récipient est $p_2 = 8220$ Pa.

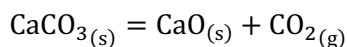
Les gaz sont supposés parfaits et on rappelle : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Masse molaire du dibrome : $M(\text{Br}_2) = 159,81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 1) Calculer la quantité de matière de chaque espèce chimique introduite dans le récipient.
- 2) Calculer la quantité de matière totale à l'équilibre.
- 3) Dédire des questions précédentes l'avancement ξ de la réaction à l'équilibre.
- 4) Calculer la pression partielle de chaque composé à l'équilibre.
- 5) Calculer la constante d'équilibre de la réaction à la température T_2 .
- 6) En agissant sur une paroi mobile du réacteur, on peut modifier la pression p dans l'enceinte à température constante. Pour augmenter la quantité de gaz NOBr formé, doit-on augmenter ou diminuer la pression p ?

12 DISSOCIATION DU CALCAIRE

La chaux vive, solide blanc de formule CaO , est obtenue industriellement par dissociation thermique du calcaire CaCO_3 , modélisée par la réaction d'équation :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut, à 1100 K : $K^\circ = 0,358$.

Les gaz sont supposés parfaits et on rappelle : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

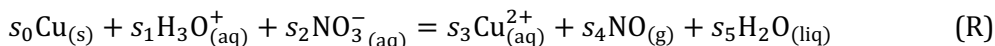
- 1) Dans un réacteur de volume $V = 10,0 \text{ L}$, contenant initialement de l'air exempt de dioxyde de carbone à la pression $p_0 = 1,00 \text{ bar}$, on introduit $n_0 = 10,0 \text{ mmol}$ de calcaire. Un thermostat maintient la température à $T = 1100 \text{ K}$. Déterminer le sens d'évolution, puis décrire l'état final attendu.

Dans le réacteur précédent, à la même température, on souhaite optimiser la quantité de matière n_0 de calcaire à apporter, afin de produire la quantité maximale de chaux possible, avec le meilleur rendement possible. Les spécifications du réacteur indiquent que, pour des raisons de sécurité, la pression dans l'enceinte ne doit pas dépasser $p_{\max} = 1,5 \text{ bar}$.

- 2) Tracer la courbe $p = f(n_0)$, où p est la pression attendue dans l'enceinte en fin de réaction lorsqu'on a introduit initialement la quantité n_0 de calcaire.
- 3) Déterminer la valeur optimale de n_0 à choisir.

13 OXYDATION DU CUIVRE PAR L'ACIDE NITRIQUE

Lorsqu'on introduit un morceau de cuivre métallique dans une solution d'acide nitrique, on observe un dégagement de monoxyde d'azote NO gazeux, et l'apparition d'une coloration bleue caractéristique des ions Cu^{2+} en solution aqueuse. Cette réaction peut être représentée par l'équation suivante :



... où les constantes s_i sont les nombres stœchiométriques, à déterminer dans la question 1).

La constante d'équilibre associée à cette équation (R) vaut, à 25°C : $K^\circ = 1 \cdot 10^{+63}$.

À un instant donné, une solution aqueuse de volume $V_s = 500 \text{ mL}$ contient $0,0150 \text{ mol}$ d'ions Cu^{2+} dissous, une concentration en ions nitrate de $[\text{NO}_3^-] = 20,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, et son pH est de 1,0.

Un morceau de cuivre de $12,0 \text{ grammes}$ est immergé dans la solution ($M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La solution est surmontée d'une atmosphère fermée de volume $V_g = 1,00 \text{ L}$, où la pression partielle en monoxyde d'azote est de $p_{\text{NO}} = 15,0 \text{ kPa}$.

La température est maintenue à 25°C dans tout le système par un thermostat.

La constante des gaz parfaits est : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On admettra valide l'expression du pH : $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+]}{c^\circ}\right)$, où $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 1) Déterminer la valeur des nombres s_i , sachant qu'il s'agit des plus petits entiers possibles pour exprimer la stœchiométrie de la réaction.
- 2) Si on avait choisi d'affecter la valeur 1 au nombre stœchiométrique du cuivre, quelle aurait l'équation (R') représentant la réaction ? Que vaudrait la constante d'équilibre K' ?
- 3) Déterminer si le système décrit ci-dessus est à l'équilibre et, dans le cas contraire, décrire complètement l'état final.
- 4) Quelle est la masse minimale que doit avoir le morceau de cuivre pour qu'il reste présent dans le système à l'état final ?

14 L'ACIDE ACÉTIQUE EN SOLUTION AQUEUSE

L'acide acétique pur est aussi connu sous le nom d'acide acétique glacial. C'est un des plus simples acides carboxyliques, sa formule semi-développée est CH_3COOH . Son acidité vient de sa capacité à perdre le proton de sa fonction carboxylique, le transformant ainsi en ion acétate CH_3COO^- ; l'équation de cette réaction en solution aqueuse a pour constante d'équilibre $K_a = 10^{-4,8}$. Cette constante étant inférieure à 1, l'acide acétique est qualifié d'acide faible dans l'eau.

L'acide acétique pur est un liquide très faiblement conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique. Il est naturellement présent dans le vinaigre, il lui donne son goût acide et son odeur piquante (détectable à partir de 1 ppm).

C'est un antiseptique et un désinfectant.

L'acide acétique est corrosif et ses vapeurs sont irritantes pour le nez et les yeux.

On donne :

Densité de l'acide acétique : $d = 1,05$

Masse molaire de l'acide acétique : $M = 60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire de l'hydroxyde de sodium : $M' = 40,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

On admettra valide l'expression du pH : $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]}{c^\circ}\right)$, où $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La température est fixée à 25°C dans tout l'exercice.

1) On constitue une solution aqueuse (S1) de la manière suivante : dans une fiole jaugée de $V_0 = 500 \text{ mL}$ est introduit un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'acide acétique glacial (pur). On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée, en agitant régulièrement. On obtient une solution limpide. Une analyse rapide à l'aide de papier pH montre que le pH de la solution ainsi constituée est compris entre 2 et 3.

- Déterminer la concentration apportée en acide acétique dans la solution (S1).
- Écrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide acétique. Cette réaction est rigoureusement totale, à quoi le voit-on ?
- La solution ainsi préparée possède une très légère odeur de vinaigre. Expliquer pourquoi. Montrer que ce phénomène peut avoir des conséquences sur la concentration de la solution. On négligera ce phénomène dans la suite du problème.
- Écrire l'équation de la réaction de constante d'équilibre K_a . On admettra qu'il s'agit de la seule réaction significative à prendre en compte.
- Montrer que le résultat fourni par le papier pH permet d'estimer un ordre de grandeur de l'avancement de la réaction précédente à l'équilibre.
- En déduire, par le calcul le plus simple possible, la concentration de toutes les espèces en solution et donner la valeur du pH de la solution (S1) avec un chiffre après la virgule.

2) À la solution précédente est ajouté un volume $V_b = 100 \text{ mL}$ d'une solution de soude (contient les ions Na^+ et HO^-) de concentration $C_b = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Après agitation, on obtient une solution (S2).

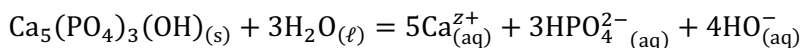
- Écrire un mode opératoire pour indiquer à un apprenti technicien comment préparer le volume $V_b = 100 \text{ mL}$ de la solution de soude. On suppose qu'on dispose de pastilles d'hydroxyde de sodium pur au laboratoire.
- Quelle est la nouvelle concentration apportée d'acide acétique dans la solution ?
- Quelle est la concentration apportée d'hydroxyde de sodium ?
- Écrire l'équation de la réaction acido-basique (R) entre les ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ et l'acide acétique $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$.
- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° de cette réaction (R), sachant qu'elle peut se calculer à partir de la constante K_a et du produit ionique de l'eau K_e . On rappelle que le produit ionique de l'eau est la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse $2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$, et que sa valeur est : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.
- Déterminer l'état final du système, la transformation chimique étant modélisée par l'unique réaction (R).

15 SOLUBILITÉ DE L'HYDROXYAPATITE

L'hydroxyapatite phosphocalcique, plus couramment appelée hydroxyapatite, est l'espèce principale constituant la partie minérale des os. Sa formule chimique est : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

- 1) Sachant que les anions constitutifs de l'hydroxyapatite sont l'ion phosphate PO_4^{3-} et l'ion hydroxyde HO^- , déterminer la charge du cation calcium, c'est-à-dire la valeur de z dans la notation Ca^{z+} .

En raison des propriétés basiques de l'ion phosphate, la dissolution de l'hydroxyapatite dans l'eau jusqu'à saturation peut être modélisée par l'équation suivante :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut : $K^\circ = 10^{-62,7}$ à 25°C .

- 2) On dissout de l'hydroxyapatite dans de l'eau initialement pure à 25°C jusqu'à obtention d'une solution saturée. Déterminer les concentrations des trois ions créés par cette réaction à l'équilibre.
- 3) En déduire la solubilité s de l'hydroxyapatite en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, c'est-à-dire la quantité maximale d'hydroxyapatite que l'on peut dissoudre divisée par le volume de la solution en litre.

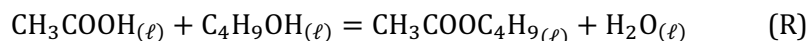
On considère maintenant une solution aqueuse contenant des concentrations identiques de tous les ions de l'hydroxyapatite : $[\text{Ca}^{z+}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{HO}^-] = C_0$, ainsi que d'autres ions non précisés.

- 4) Dans chacun des trois cas suivants, déterminer si on doit s'attendre à observer ou non une précipitation d'hydroxyapatite et, si c'est le cas, évaluer la quantité de solide qui devrait se former (par une méthode d'analyse numérique si nécessaire) : a) $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b) $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c) $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

16 ÉQUILIBRE D'ESTÉRIFICATION-HYDROLYSE

Lorsqu'on mélange un acide carboxylique avec un alcool, on observe la formation d'un ester. La réaction porte le nom d'estérification.

Par exemple, l'estérification de l'acide éthanoïque par le butan-1-ol s'écrit :



Lorsqu'elle évolue dans le sens indirect, la réaction est appelée hydrolyse des esters.

Que l'on réalise la réaction à température ambiante ou bien en portant le mélange à ébullition, la constante d'équilibre de (R) reste pratiquement constante. On considérera que sa valeur est égale à $K^\circ = 4$ à toute température.

La réaction étant réalisée sans solvant et dans des conditions où le mélange liquide reste homogène, la valeur de K° donnée précédemment est valable en **convention mélange**. Dans ce cas, on admettra que l'activité de chaque espèce du mélange est approximativement égale à sa fraction molaire.

Dans un ballon, on introduit $V_1 = 60,0 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque et $V_2 = 80,0 \text{ mL}$ de butan-1-ol.

- 1) Déterminer la composition du système attendue dans l'état final. Quel est le rendement de la synthèse de l'ester par rapport au butan-1-ol ?

À température ambiante et en l'absence de catalyseur, on constate que la transformation est extrêmement lente, puisqu'il faut plusieurs mois pour atteindre l'état d'équilibre.

Afin d'accélérer la réaction, on peut mettre en œuvre deux moyens très efficaces : ajouter un catalyseur (acide organique) et porter le mélange à ébullition (en surmontant le ballon d'un réfrigérant, afin de réaliser un montage à reflux). Dans ces conditions, l'équilibre peut alors être atteint en quelques heures.

- 2) Dans ces nouvelles conditions expérimentales, doit-on s'attendre à une augmentation, une diminution ou une invariance du rendement ?

Afin d'augmenter le rendement, on propose d'ajouter un grand excès d'acide éthanóique au mélange initial.

- 3) Montrer que cette méthode conduit effectivement à un déplacement d'équilibre favorable à l'augmentation du rendement, mais qu'il est impossible que celui-ci atteigne exactement la valeur 100%. À l'aide d'une simulation numérique, discuter de l'efficacité de cette méthode en fonction de la quantité d'acide acétique ajoutée.

Une autre méthode pour augmenter le rendement serait d'éliminer de l'eau du milieu réactionnel, par exemple en la piégeant par un agent desséchant.

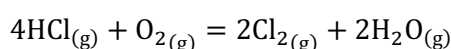
- 4) Montrer que cette méthode conduit effectivement à un déplacement d'équilibre favorable à l'augmentation du rendement. Comparer avec la méthode précédente.

Données :

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_{(\ell)}$
Masses molaires / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	60,1	74,1
Masses volumiques / $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	1,05	0,810

17 ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE DE DEACON

Industriellement, le dichlore est obtenu essentiellement par l'électrolyse du chlorure de sodium. Cependant, on en obtient aussi (environ 5% de la production totale) à partir du chlorure d'hydrogène récupéré comme sous-produit des réactions de chloration organique, selon une réaction de conversion par le dioxygène appelée réaction de Deacon :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut : $K^\circ = 9,1 \cdot 10^2$ à 350°C .

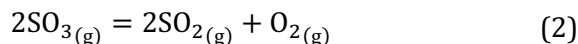
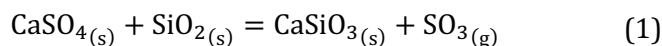
On considère une première expérience où les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, la quantité de matière apportée de dioxygène étant notée n_0 . Tout au long de la transformation, le système est maintenu à une température de 350°C et à une pression constante $p = 2,0$ bar.

- Le coefficient de dissociation du chlorure d'hydrogène est défini par : $\alpha = \frac{n_{\text{HCl transformé}}}{n_{\text{HCl initial}}}$.
Exprimer le quotient réactionnel associé à l'équation de Deacon en fonction de α , p et la pression standard p° .
- Déterminer la valeur du coefficient de dissociation de HCl à l'équilibre α_{eq} . On utilisera une résolution numérique basée sur la méthode de la dichotomie.
- On étudie l'influence de différents facteurs sur la valeur de α_{eq} . Les conditions expérimentales mises en jeu et les résultats correspondants sont donnés dans le tableau ci-après.
Commenter la valeur de α_{eq} obtenue dans les expériences 2, 3 et 4 par rapport à celle trouvée pour l'expérience 1 ; interpréter à partir d'un raisonnement portant sur le quotient de réaction.

expérience	température / $^\circ\text{C}$	mélange initial	p /bar	α_{eq}
1	350	mélange stœchiométrique de HCl et O_2	2,0	cf. question 2
2	350	mélange stœchiométrique de HCl et O_2 , O_2 étant apporté par de l'air	2,0	0,83
3	350	mélange stœchiométrique de HCl et O_2	1,0	0,82
4	350	mélange stœchiométrique de HCl et O_2 + catalyseur à base de chlorure de cuivre	2,0	0,85

18 DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU GYPSE

Nous étudions dans cet exercice la décomposition thermique du gypse (sulfate de calcium $\text{CaSO}_{4(s)}$) en présence de sable (constitué de silice $\text{SiO}_{2(s)}$) conduisant au silicate de calcium $\text{CaSiO}_{3(s)}$. Le ciment (dit « Portland ») est obtenu par cette voie, en chauffant le mélange précédent en présence de charbon et d'argile. Ce procédé met en jeu les deux équilibres suivants, respectivement notés (1) et (2) :



À $T = 1400 \text{ K}$, les constantes des équilibres (1) et (2) valent respectivement : $K^\circ_1 = 0,950$ et $K^\circ_2 = 400$.

On donne la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

On considère une enceinte de volume fixé $V = 10,0 \text{ L}$ initialement vide, dans laquelle on introduit $1,00 \text{ mol}$ de $\text{CaSO}_{4(s)}$ et $1,00 \text{ mol}$ de $\text{SiO}_{2(s)}$. À la température fixée de 1400 K , on laisse le système atteindre son état final.

Déterminer les valeurs des pressions partielles des trois gaz constituant le mélange gazeux qui se forme à l'état final, ainsi que les quantités de matière de chacun des solides présents.